

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 281 961

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 25054

(54) **Préparations caroténoïdiques dispersables dans l'eau et leur procédé de préparation.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 09 B 67/00; A 23 K 1/18; A 23 L 1/275;
A 61 K 31/07.**

(22) Date de dépôt **12 août 1975, à 14 h 54 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
13 août 1974, n. 497.025 aux noms des inventeurs.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 12-3-1976.**

(71) Déposant : **F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. Société anonyme, résidant en Suisse.**

(72) Invention de : **Thomas William Antoshkiw, Marco Alfred Cannalonga et Arnold Koff.**

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin & Schrimpf.**

L'invention a trait à des compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, dispersables dans l'eau, comprenant un caroténoïde et du sulfate de sodium-lauryle, le caroténoïde ayant des particules d'une taille inférieure à 0,1 μ .

- 5 L'invention concerne également la préparation de ces compositions poudreuses.

Les caroténoïdes tels que carotène, lycopène, bixine, zéaxanthène, cryptoxanthène, lutéine, canthaxanthène, astaxanthène, β -apo-8'-caroténal, β -apo-12'-caroténal et les esters des membres de ce groupe contenant des groupes hydroxy ou carboxy ont atteint une importance considérable comme agents colorants.

- Les caroténoïdes sont des pigments jaunes à rouges, identiques ou analogues aux pigments végétaux ou animaux.
- 15 Etant donné cette analogie avec les pigments naturels, les caroténoïdes sont extrêmement intéressants comme agents de remplacement des agents colorants synthétiques utilisés comme substances colorantes, par exemple dans les produits alimentaires et dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.
- 20 Les caroténoïdes sont en outre utilisés dans la nourriture pour animaux, par exemple pour relever la couleur des jaunes d'oeufs ou la pigmentation de la peau, ainsi que comme source de vitamine A.

- Les caroténoïdes sont des substances insolubles dans l'eau et qui ont des points de fusion relativement élevés.
- 25 Ce sont en outre des substances très sensibles à l'oxydation. Ces caractéristiques vont à l'encontre de l'emploi direct des caroténoïdes sous forme cristallisée pour la coloration de produits alimentaires ou d'aliments pour animaux, ou de leur emploi comme source de vitamine A, car sous cette forme, les substances sont mal adsorbées ou ont un mauvais effet colorant.
- 30 Les caractéristiques des caroténoïdes cités ci-dessus sont spécialement désavantageuses pour la coloration de milieux aqueux car la non-hydrosolubilité des caroténoïdes rend très

difficile l'obtention d'un effet coloré homogène ou suffisamment intense. Par conséquent, la non-hydrosolubilité des caroténoïdes empêche leur emploi direct comme agents colorants pour la coloration de produits alimentaires ayant une base aqueuse tels que les jus de fruits, l'eau minérale contenant des jus de fruits ou des parfums de jus de fruits, les glaces etc., et de produits secs devant être ajoutés à l'eau sous leur forme d'origine ou mélangés avec de l'eau avant emploi, tels que crèmes instantanées, potages en sachets, oeufs en poudre, concentrés de tomates et bases de boissons sèches telles que la limonade en poudre.

On a maintenant découvert que les compositions poudreuses de l'invention n'avaient pas les inconvénients cités ci-dessus, puisqu'elles sont facilement dispersables dans des solutions aqueuses et forment des compositions claires et colorent ces solutions en une couleur uniforme désirée.

Les caroténoïdes qui peuvent être employés selon l'invention font partie de la classe des composés naturels ou synthétiques utiles comme agents colorants, c'est-à-dire carotène, lycopène, bixine, zéaxanthène, cryptoxanthène, lutéine, canthaxanthène, astaxanthène, β -apo-8'-caroténal, β -apo-12'-caroténal, acide β -apo-8'-caroténoïque et les esters des membres de ce groupe contenant des radicaux hydroxy ou carboxy tels que les esters alcoyliques inférieurs et, de préférence, les esters méthylique et éthylique. Les caroténoïdes ci-dessus peuvent être employés séparément ou en mélanges, selon la couleur désirée. Le canthaxanthène est le colorant spécialement préféré qui peut être obtenu naturellement ou préparé synthétiquement.

Le procédé de préparation des compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, dispersables dans l'eau, selon l'invention est caractérisé en ce qu'on

a) prépare une solution contenant un caroténoïde et un antioxydant dans un solvant organique volatil,

- b) prépare une solution aqueuse de sulfate de sodium-lauryle, un véhicule hydrosoluble, un agent conservateur et de stabilisation, et règle ladite solution à un pH d'environ 10-11,
- 5 c) prépare une émulsion des solutions des phases a) et b) en mélangeant rapidement et avec une grande force de cisaillement,
- d) élimine le solvant organique tout en mélangeant rapidement et avec une grande force de cisaillement et
- 10 e) complète le contenu solide de l'émulsion avec de l'eau et pulvérise l'émulsion résultante.

Le pH du précurseur de la phase aqueuse de l'émulsion est un facteur important car le sulfate de sodium-lauryle et l'émulsion résultante sont instables à un pH de 7,0 ou au-dessous. De plus, les poudres de caroténoïdes séchées par pulvérisation préparées à partir d'émulsions ayant un pH ≤ 7 sont également instables et affectent de diverses manières la limpidité des solutions préparées à partir de celles-ci. De préférence, le précurseur de l'émulsion en phase aqueuse doit avoir un pH

15 compris entre 10 et 11, et tout particulièrement de $10,4 \pm 0,2$. A partir de cet intervalle de pH de la phase aqueuse, le pH de l'émulsion résultante après élimination du solvant organique et avant le séchage par pulvérisation peut varier entre environ 9 et 10.

25 La stabilité des poudres de caroténoïdes préparées à partir de ces émulsions est excellente et, lorsque celles-ci sont dispersées dans des solutions ou des préparations aqueuses de produits alimentaires, elles produisent des produits ayant la limpidité des produits d'origine non colorés.

30 La technique d'émulsification employée dans cette invention comprend un mélangeage rapide, par exemple entre environ 3000-12000 t/min. combiné avec une grande force de

cisaillement. Cette grande force de cisaillement est très importante pour obtenir des petites particules de caroténoïdes dans la phase dispersée de l'émulsion et par conséquent des petites particules de caroténoïdes dans les compositions poudreuses sèches, à base de caroténoïdes, résultantes.

La haute force de cisaillement concerne les forces appliquées à deux parties contiguës d'un même corps faisant glisser ces deux parties dans un sens inverse et une direction parallèle à leur plan de contact. La force de cisaillement effective dépend de la teneur en solides et de la viscosité de l'agent qui est mêlé, de la vitesse de mélange et de la forme du mélangeur et du récipient de mélange. Un type de mélangeur remplissant cette double fonction de haute vitesse et de grande force de cisaillement peut par exemple être un mélangeur à un seul axe et muni de deux plaques circulaires horizontales dentelées placées entre deux cônes d'alimentation inversés sur le même axe. Avec un mélangeur de ce type, on atteint la rapidité et la grande force de cisaillement désirées.

Lors de la préparation des poudres de caroténoïdes dispersables dans l'eau selon l'invention, il est important d'obtenir une force de cisaillement suffisamment élevée pour maintenir la taille des particules des gouttelettes de la phase dispersée en dessous de $0,1 \mu$. Ainsi, dans la pratique de l'invention, il est important de maintenir un mélange à grande vitesse et une grande force de cisaillement pendant l'élimination du solvant volatil.

La combinaison de la technique d'émulsification modifiée et l'emploi du pH contrôlé avec l'émulsifiant de sulfate de sodium-lauryle, produit une diminution importante de la taille des particules du caroténoïde de la phase huileuse dispersée de l'émulsion, en-dessous de $0,1 \mu$ et une taille de particules de caroténoïde inférieure à $0,1 \mu$ dans les compositions poudreuses sèches, à base de caroténoïdes, résultantes. Cette taille de particules du caroténoïde est le facteur principal permettant d'obtenir des solutions aqueuses limpides.

par dispersion des compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, dans des solutions aqueuses et une assimilation plus facile des particules de caroténoïdes quand elles sont employées dans la nourriture pour animaux. La taille des particules des compositions poudreuses sèches, à base de caroténoïdes, n'est par conséquent pas un facteur critique.

Ainsi, on peut préparer des poudres dispersables dans l'eau et contenant d'environ 2,5 à 15% de caroténoïde avec du sulfate de sodium-lauryle comme agent émulsifiant. La limpidité des compositions aqueuses préparées à partir de ces compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, et contenant différents pourcentages de caroténoïdes est excellente.

Les solvants organiques volatiles aptes à l'emploi dans cette invention sont ceux connus comme solvants des caroténoïdes. Ces solvants comprennent des hydrocarbures aliphatiques halogénés, de préférence un méthane polyhalogéné par exemple le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le chlorure de méthylène. Cependant, d'autres solvants volatiles peuvent aussi être utilisés, par exemple le bisulfure de carbone ou le benzène. Le chloroforme est le solvant préféré.

Selon une méthode préférée de cette invention, on prépare le précurseur de l'émulsion en phase aqueuse contenant l'émulsifiant de sulfate de sodium-lauryle, un véhicule hydro-soluble (gélatine, amidon alimentaire modifié et un sucre), des agents de conservation (acides ascorbique et sorbique, et le benzoate de sodium) et un agent stabilisant (EDTA) et règle le pH entre 10 et 11 avec une base, par exemple l'hydroxyde de sodium.

Le précurseur de l'émulsion en phase huileuse est préparé par dissolution du caroténoïde et des antioxydants, c'est-à-dire BHT et dl- α -tocophérol dans du chloroforme ou d'autres solvants organiques volatiles appropriés. Ces autres solvants appropriés sont, comme il est signalé plus haut : les hydrocarbures aliphatiques halogénés, le benzène ou le bisulfure de

carbone etc.

La phase huileuse contenant le caroténoïde est ajoutée à la phase aqueuse par mélange rapide et avec une grande force de cisaillement et cette opération est poursuivie après
5 l'émulsification jusqu'à ce que tout le solvant organique volatil ait été éliminé par évaporation.

L'émulsion résultante est apte à être séchée au moyen d'une tour de séchage par pulvérisation, sous forme de particules sèches par double dispersion, par pulvérisation en
10 gouttelettes dans une poudre collectrice, par écoulement puis broyage, dans un tambour ou par lyophilisation.

Selon les formulations ci-dessus, on peut préparer des compositions poudreuses, dispersables dans l'eau, à base de
15 caroténoïdes et contenant d'environ 2 à 15% en poids de caroténoïdes. Le caroténoïde contenu dans ces compositions poudreuses a des particules d'une taille inférieure à 0,1 μ . La capacité de former des compositions poudreuses à base de caroténoïdes à ces concentrations, signifie par exemple que l'on
20 peut obtenir des solutions colorées avec un large choix de nuances selon la concentration du caroténoïde contenu dans la poudre.

Les poudres hydrosolubles contenant de 2,5 à 15% en poids par exemple de canthaxanthène, peuvent être préparées
25 par le procédé de l'invention. La limpidité des compositions aqueuses contenant ces poudres en dispersion est excellente. Ces compositions aqueuses de canthaxanthène sont de couleur rouge, limpides, et possèdent un fort pouvoir de coloration qui est utile pour la coloration de produits dans lesquels
30 la limpidité est importante, par exemple jus de fruits, sirops, pâtisseries etc.

Des particules sèches préparées selon le procédé de l'invention contenant par exemple 1% de zéaxanthène et adminis-

trés à des poules provoquent une forte amélioration de la pigmentation des jaunes d'oeufs par rapport à celle produite par du zéaxanthène à grosses particules.

La quantité de sulfate de sodium-lauryle utilisée dans le procédé d'émulsification pour provoquer une émulsification maximale des ingrédients de la phase huileuse peut varier d'environ 1 à 6% en poids par rapport au poids de la composition poudreuse. Des quantités supérieures de sulfate de sodium-lauryle peuvent être employées sans effets désavantageux sur les poudres finales mais de telles quantités ne présentent aucun avantage particulier.

Les compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, contiennent, selon l'invention, en plus du caroténoïde et du sulfate de sodium-lauryle, d'environ 75 à 90% en poids d'un véhicule comestible hydrosoluble, thérapeutiquement compatible, comprenant un hydrate de carbone tel que le sucrose, le fructose, le lactose, le sucre inverti etc., et un colloïde protectif hydrosoluble, par exemple la gélatine, l'amidon alimentaire modifié etc., le rapport en poids du colloïde protecteur hydrosoluble et de l'hydrate de carbone allant de 1:1 à 2:1. Les amidons alimentaires modifiés sont les produits résultant du traitement d'amidons primitifs quelconques provenant d'une céréale ou d'une racine, par exemple le maïs, le sorgho, le blé, la pomme de terre, le tapioca, le sagou etc., avec de petites quantités de certains agents chimiques qui modifient les caractéristiques physiques des amidons primitifs pour donner les propriétés souhaitées. Comme amidon alimentaire modifié utilisé dans les compositions de l'invention, on peut citer un ester d'amidon, le succinate d'amidon de sodium-octényle.

De plus, les compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, contiennent d'environ 0,01% à 0,5% en poids par rapport au poids de la composition poudreuse, d'un agent de conservation comestible thérapeutiquement compatible, c'est-à-dire un ou plusieurs des composés suivants : acide benzoïque, benzoate

de sodium, acide sorbique, sorbate de potassium, p-hydroxybenzoate de méthyle (méthyl-paraben), p-hydroxybenzoate de propyle (propyl-paraben) etc.

Pour rendre l'émulsion stable contre les effets
5 d'éléments métalliques, on peut employer environ 0,05%
à 0,3% en poids, par rapport au poids de la composition
poudreuse, d'un agent stabilisant
thérapeutiquement compatible, par exemple l'acide éthylène-
diamine tétraacétique (EDTA).

10 Les compositions de cette invention peuvent aussi
contenir d'environ 1% à 10% en poids, par rapport au poids
de la composition poudreuse, de préfé-
rence d'environ 6 à 7% en poids d'un anti-oxydant comestible,
thérapeutiquement compatible comprenant une ou plusieurs subs-
15 tances conventionnelles, par exemple l'hydroxyanisol butylé
(BHA), l'hydroxytoluène butylé (BHT), l'acide ascorbique et
les tocophérols. On emploiera de préférence un mélange d'hy-
droxytoluène butylé et de dl- α -tocophérol, de préférence à raison
d'environ une partie d'une quantité égale de chaque anti-
20 oxydant pour une à deux parties de caroténoïde.

Exemple 1

Poudre contenant 2,5% de canthaxanthène séchée par
pulvérisation.

330 g de gélatine, 279 g de sucrose, 0,75 g d'acide
25 sorbique et 1,50 g de benzoate de sodium sont ajoutés à
330 g d'eau distillée. Le mélange gélatineux est mis en
solution par hydratation pendant la nuit à environ 50°.

On prépare la solution suivante :

Acide ascorbique	2,25 g
EDTA	0,75 g
sulfate de sodium-lauryle	12,00 g
eau distillée	105,00 g

- 5 Cette solution est ensuite ajoutée à la solution de gélatine et de sucre pour former la phase aqueuse de l'émulsion. Le pH de cette solution est ajusté à $10,4 \pm 0,2$ au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20% en poids.

Composition de la phase huileuse :

10	canthaxanthène	23,3 g
	hydroxytoluène butylé (BHT)	22,5 g
	dl- α -tocophérol	22,5 g
	chloroforme	525,0 g

- 15 Cette phase huileuse est préparée par dissolution du BHT dans du dl- α -tocophérol sous chauffage à 80°. La solution est refroidie à 55° puis mélangée avec le chloroforme jusqu'à obtention d'une solution limpide. Le canthaxanthène est ajouté à cette solution sous azote et dissous.

- 20 Les phases aqueuse et huileuse sont chauffées à environ 50-55°. La phase huileuse est ajoutée lentement à la phase aqueuse au moyen d'un mélangeur tournant rapidement et avec une grande force de cisaillement. Lorsque l'addition est terminée, la température de l'émulsion est maintenue à 55°, tandis que l'on continue le mélange à vitesse rapide
- 25 et avec une grande force de cisaillement pendant 15 minutes. La température est augmentée régulièrement et le mélange poursuivi jusqu'à ce que tout le chloroforme ait été évaporé. Cette évaporation est en général terminée lorsque la température de l'émulsion atteint environ 75°.

- 30 Pendant l'évaporation, on ajoute de l'eau distillée pour que l'émulsion soit suffisamment fluide.

Après élimination de tout le chloroforme, on ajoute suffisamment d'eau distillée et mélange parfaitement avec l'émulsion pour obtenir une teneur en solides et une fluidité appropriés au séchage par pulvérisation.

- 5 L'émulsion est séchée par pulvérisation dans des conditions classiques au moyen d'une tour de séchage par pulvérisation.

Le caroténoïde de la composition poudreuse résultante a une taille de particules inférieure à 0,1 μ .

- 10 La poudre séchée par pulvérisation coule librement et se dissout dans l'eau pour former des dispersions très limpides. Quand elle est utilisée dans des préparations destinées à être reconstituées sous forme d'entremets clairs de type gélatineux parfumés aux fruits et dans des boissons aqueuses parfumées, les produits résultants ont une couleur et une limpidité excellente.

La stabilité, c'est-à-dire la rétention du caroténoïde dans la poudre dispersable dans l'eau, est mesurée à la température ambiante et à 45°. Les résultats sont exposés ci-dessous.

20	Température °C	Temps en mois	réipient	% rétention
	temp. ambiante	3	fermé	100
	45	1	ouvert	97
	45	1	fermé	100
25	45	2	ouvert	97
	45	2	fermé	100
	45	3	ouvert	94
	45	3	fermé	100

Exemple 2

Des poudres, à base de caroténoïdes, dispersables dans l'eau et séchées par pulvérisation sont formées à partir d'émulsions préparées comme décrit à l'exemple 1 et contenant

5 5,0%, 7,5% et 10% de canthaxanthène :

	<u>5,0%</u>	<u>7,5%</u>	<u>10%</u>
Canthaxanthène	46,6 g	70 g	93 g
BHT	22,5 g	22,5 g	22,5 g
dl- α -tocophérol	22,5 g	22,5 g	22,5 g
Sucrose	279 g	279 g	279 g
Gélatine	330 g	330 g	330 g
Acide ascorbique	2,25 g	2,25 g	2,25 g
Benzoate de sodium	1,5 g	1,5 g	1,5 g
Acide sorbique	0,75 g	0,75 g	0,75 g
EDTA	0,75 g	0,75 g	0,75 g
Sulfate de sodium-lauryle	22 g	30 g	40 g
Hydroxyde de sodium (solution à 20% en poids) pour ajuster le pH de la phase aqueuse à pH final de l'émulsion	10,35 9,65	10,4 9,4	10,5 9,4
Poudre séchée par pulvérisation, limpidité de la solution	très claire	claire	claire
Entremet de type gélatineux (test)*	très clair	clair	clair
Boisson (test)*	très claire	claire	claire avec une légère opalescence

* Reconstitué

Les chiffres concernant la stabilité sont exposés
ci-dessous:

	Echantillon	température °C	temps en mois	réipient	% rétention
5	5%	temp.ambiante	3	fermé	100
	5%	45	1	ouvert	102
	5%	45	1	fermé	103
	5%	45	2	ouvert	100
	5%	45	2	fermé	103
10	5%	45	3	ouvert	94
	5%	45	3	fermé	100
	7,5%	45	1	ouvert	100
	7,5%	45	1	fermé	100
	10%	45	1	ouvert	98
15	10%	45	1	fermé	94

Exemple 3

Une poudre à base de β -apo-8'-caroténal, dispersable dans l'eau, séchée par pulvérisation, contenant 5% de β -apo-8'-caroténal, dont la composition se trouve ci-après,
20 est préparée par séchage par pulvérisation d'une émulsion préparée comme décrit à l'exemple 1.

	β -apo-8'-caroténal	31,0 g
	BHT	15,0 g
	dl- α -tocophérol	15,0 g
	Gélatine	135,0 g
5	Amidon alimentaire modifié	135,0 g
	Sucrose	135,0 g
	Acide ascorbique	1,5 g
	Acide sorbique	0,5 g
	Benzoate de sodium	1,0 g
10	EDTA	0,5 g
	Sulfate de sodium-lauryle	15,0 g
	Hydroxyde de sodium (solution à 20% en poids)	q.s. pour phase aqueuse de pH 10,4

Exemple 4

- 15 Des particules sèches contenant 1% de zéaxanthène et dont la composition se trouve ci-dessous, sont fabriquées à partir d'une émulsion préparée comme décrit à l'exemple 1.

	Zéaxanthène	17,1 g
	BHT	22,5 g
20	dl- α -tocophérol	22,5 g
	Sucrose	279 g
	Gélatine	330 g
	Acide ascorbique	2,25 g
	Benzoate de sodium	1,5 g
25	Acide sorbique	0,75 g
	EDTA	0,75 g
	Sulfate de sodium-lauryle	7,4 g
	Hydroxyde de sodium (solution à 20% en poids)	q.s. à pH 10,4

- 30 Pour préparer les particules sèches, on utilise un appareil muni d'une tête de pulvérisation tournante et d'un tambour tournant en sens inverse. On fait passer l'émulsion dans cet appareil à travers de minuscules orifices placés

dans la tête de pulvérisation. Les gouttelettes résultantes entrent en contact avec l'amidon poudreux en suspension dans l'air, dans le tambour rotatif. On fait tourner le tambour et la tête de pulvérisation dans des sens différents de sorte que la suspension de poudre d'amidon dans l'air tourne rapidement dans un sens opposé à celui des gouttelettes de l'émulsion pulvérisée.

L'émulsion obtenue est chargée dans la tête de pulvérisation. Le tambour est chargé avec 2 kg de "Dry-Flo" précédemment séché jusqu'à un taux d'humidité d'environ 3%. Lorsque toute l'émulsion a été recueillie dans le "Dry-Flo", le mélange d'amidon et de particules sèches est laissé au repos pendant environ 1 heure puis tamisé à travers un tamis à 150 mailles US. Les particules contenant le caroténoïde retenues sur le tamis sont recueillies, répandues sur des plateaux de séchage puis séchées dans un four.

Les particules sèches, coulant librement, sont aptes à l'emploi dans les aliments pour animaux. Lorsqu'elles sont administrées à des poules, les petites particules de zéaxanthène qui y sont contenues, augmentent la pigmentation des jaunes d'oeufs.

Exemple 5

Des particules sèches contenant 1% d'astaxanthène et dont la composition est exposée ci-dessous sont préparées à partir d'une émulsion préparée comme à l'exemple 1 et séchée comme à l'exemple 4.

	Astaxanthène	17,1 g
	BHT	22,5 g
	dl- α -tocophérol	22,5 g
	Sucrose	279 g
5	Gélatine	330 g
	Acide ascorbique	2,25 g
	Benzoate de sodium	1,5 g
	Acide sorbique	0,75 g
	EDTA	0,75 g
10	Sulfate de sodium-lauryle	7,4 g
	Hydroxyde de sodium (solution à 20% en poids)	q.s. à pH 10,4

Les particules sèches, coulant librement sont aptes à l'emploi dans la nourriture pour animaux.

- 15 Lorsqu'elles sont administrées à des poules, les petites particules d'astaxanthène qui y sont contenues, améliorent la pigmentation des jaunes d'oeufs.

REVENDICATIONS

1. Compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, dispersables dans l'eau, caractérisées en ce qu'elles contiennent un caroténoïde et du sulfate de sodium-lauryle, le caroténoïde ayant des particules inférieures à 0,1 μ .
- 5 2. Composition selon la revendication 1, contenant d'environ 2 à 15% en poids d'un caroténoïde et d'environ 1 à 6% en poids de sulfate de sodium-lauryle.
- 10 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient d'environ 2 à 15% en poids d'un caroténoïde, d'environ 1 à 6% en poids de sulfate de sodium-lauryle, d'environ 75 à 90% en poids d'un véhicule hydrosoluble, d'environ 0,1 à 0,5% en poids d'un agent conservateur, d'environ 0,05% à 0,3% en poids d'un agent stabilisant et d'environ 1 à 10% en poids d'un anti-oxydant.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le véhicule contient d'environ 1 à 2 parties d'un colloïde protecteur hydrosoluble tel que la gélatine ou un amidon alimentaire modifié, pour une partie d'un hydrate de carbone.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le caroténoïde est le canthaxanthène, le β -apo-8'-caroténal, le zéaxanthène ou l'astaxanthène.
- 25 6. Procédé pour la préparation de compositions poudreuses, à base de caroténoïdes, dispersables dans l'eau, caractérisé en ce qu'on
- a) prépare une solution contenant un caroténoïde et un anti-oxydant dans un solvant organique volatil,
- b) prépare une solution aqueuse de sulfate de sodium-lauryle, un véhicule hydrosoluble, un agent conservateur et de stabilisa-

tion, et règle ladite solution à un pH d'environ 10-11,

c) prépare une émulsion des solutions des phases a) et b) en mélangeant rapidement et avec une grande force de cisaillement,

5 d) élimine le solvant organique tout en mélangeant rapidement et avec une grande force de cisaillement et

e) complète le contenu solide de l'émulsion avec de l'eau et pulvérise l'émulsion résultante.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en
10 ce qu'on emploie des quantités suffisantes d'un caroténoïde et de sulfate de sodium-lauryle pour obtenir des compositions poudreuses contenant d'environ 2 à 15% en poids d'un caroténoïde et d'environ 1 à 6% en poids de sulfate de sodium-lauryle.

15 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on emploie des quantités suffisantes d'un caroténoïde, de sulfate de sodium-lauryle, d'un véhicule hydrosoluble, d'un agent conservateur et de stabilisation et d'un anti-oxydant pour obtenir des compositions poudreuses
20 contenant d'environ 2 à 15% en poids d'un caroténoïde, d'environ 1 à 6% en poids de sulfate de sodium-lauryle, d'environ 75 à 90% en poids d'un véhicule hydrosoluble, d'environ 0,1 à 0,5% en poids d'un agent conservateur, d'environ 0,05 à 0,3% d'un agent stabilisant et d'environ
25 1 à 10% d'un anti-oxydant.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le véhicule hydrosoluble contient d'environ 1 à 2 parties d'un colloïde protecteur hydrosoluble tel que la gélatine ou un amidon alimentaire modifié, pour une partie
30 d'un hydrate de carbone.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caracté-

térisé en ce que le caroténoïde est le canthaxanthène, le β -apo-8'-caroténal, le zéaxanthène ou l'astaxanthène.

11. Les produits obtenus suivant le procédé^{d'une}/des revendications 6 à 10.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.